

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРФЕНОЛОВ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, М.В.Потемкин*, К.К.Стяжкин*, К.И.Пашкевич
Институт органического синтеза УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20,
E-mail:cec@ios.uran.ru

* Центр военно-технических проблем биологической защиты
620048, Екатеринбург, Звездная, 1

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

Исследована дериватизация хлорированных фенолов хлорангидридом перфторвалериановой кислоты. Рассмотрены особенности газохроматографического поведения производных фенола и хлорфенолов. Для подтверждения структуры производных проведено масс-спектрометрическое исследование. Предложена методика определения хлорфенолов в водных средах, сочетающая извлечение и концентрирование с помощью твердофазной экстракции, перевод хлорфенолов в перфторпентаноильные производные и анализ с электронозахватным детектором.

Первова Марина Геннадьевна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений. Автор 17 публикаций.

Кириченко Валентина Евгеньевна – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений. Автор более 150 публикаций.

Потемкин Максим Владимирович – научный сотрудник Центра военно-технических проблем биологической защиты. Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических соединений.

Стяжкин Константин Кириллович – начальник отдела Центра военно-технических проблем биологической защиты, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических соединений. Автор более 40 публикаций.

Пашкевич Казимир Иосифович – заведующий лабораторией химии элементоорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений. Автор более 500 публикаций.

Определение фенола и хлорированных фенолов остается актуальным для экологического контроля природных, питьевых и сточных вод ввиду их широкого промышленного использования и высокой токсичности [1,2]. В рутинной практике извлечение фенолов и хлорированных фенолов из водных сред до сих пор проводят преимущественно жидкостной экстракцией [3,4]. Однако тенденции настоящего времени при разработке и использовании аналитических методов состоят в сочетании эффективных методов извлечения и высокочувствительных способов инструментального анализа. Так, применение твердофазной экстракции (ТФЭ) упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки, снижает потери соединений, уменьшает расход дорогостоящих и токсичных растворителей [5]. Последнее обстоятельство привлекательно с гигиенической и экологической точек зрения. В качестве сорбентов в основном используют модифицированные силикагели [6-8], сшитые полимеры [9-11] в виде патронов (картриджей), дисков, мембран.

Наличие в хлорфенолах реакционноспособных гидроксильных групп, осложняющих прямой анализ, позволяет превращать их в производные, пригодные для количественного определения методом газовой хроматографии (ГХ) [1,12]. Ранее мы показали возможности и ограничения ацетилирования фенолов при определении их в воде [13].

Дериватизация фторсодержащими реагентами представляет большие возможности для высокочувствительного определения хлорированных фенолов методом ГХ с электронозахватным (ЭЗД) или масс-спектрометрическим (МСД) детекторами [1, 12]. Предложено определение фенолов в воде в виде гептафторбутирильных [14, 15], пентафторбензоильных [4, 16], пентафторбензильных [17, 18] производных. Указываются пределы определения до 0.05 мкг/л [18]. Наибольшие проблемы вызывает стабильность исходных реагентов, стабильность получаемых производных, образование побочных продуктов, мешающих определению ГХ-ЭЗД [12]. Большей селективности определения можно достичь при использовании системы ГХ-МСД [16].

Ранее нами показано [19], что перфторацилирование при ГХ определении соединений, содержащих реакционноспособные амино-, окси- и тиогруппы, позволяет значительно улучшить их ГХ поведение, понизить пределы определения и увеличить селективность при ГХ-ЭЗД или ГХ-МСД. В данной работе рассмотрены особенности ГХ поведения перфторпентаноильных производных фенола и хлорфенолов. Для анализа водных сред предложено сочетание предварительного извлечения и концентрирования хлорфенолов ТФЭ на Диапаке С16, дериватизации и инструментального ГХ-ЭЗД определения.

Экспериментальная часть

Приборы. Хроматограф "Цвет-550М" с ЭЗД (^{63}Ni), стеклянная набивная колонка (3 м x 2 мм), заполненная Хроматоном NAW-HMDS (0.16-0.20 мм) с 10 % неподвижной фазой SE-30. Газ-носитель – аргон, расход 30 мл/мин. Режим изотермический, температура колонки 150 (170)°C, испарителя 200 °C, детектора 300 °C.

Хромато-масс-спектрометр "Shimadzu QP-5000". Ионизация электронным ударом, 70 eV. Кварцевая капиллярная колонка (25 м x 0.32 мм) с неподвижной фазой OV-1. Температуру колонки программировали от 80 °C (выдержка 2.5 мин) со скоростью 10 °C/мин до 245 °C (выдержка 15 мин). Температура испарителя 230 °C, детектора 230 °C. Газ-носитель – гелий, деление потока 1:20. Вводили 0.1-0.2 мкл. Записывали хроматограмму по полному ионному току при сканировании в диапазоне 45-520 а.е.м.

Реактивы. Фенол по ТУ 6-09-40-3245-88; 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол фирмы "Aldrich Chem. Co."; хлорангидрид перфторвалериановой кислоты (перфторпентаноилхлорид) $\text{C}_5\text{F}_9\text{COCl}$ по ТУ 2638-001-

25074123-93; метанол по ГОСТ 6995-77; толуол по ГОСТ 5789-78; дихлорметан (для спектроскопии); гексан по ТУ 2631-003-05807999-98. Концентрирующие патроны Диапак С16 по ТУ 4215-002-05451931-94. Исходные растворы хлорфенолов с концентрациями 0.1-1.0 мг/мл готовили в метаноле. Все растворители предварительно проверяли ГХ-ЭЗД, при необходимости дополнительно очищали.

Ацилирование перфторпентаноилхлоридом (ПФПХ). Ацилирование проводили в гексановом растворе хлорфенолов в присутствии пиридина. В пробирку вносили 1 мл раствора хлорфенолов в гексане, добавляли 10 мкл ПФПХ, 5 мкл пиридина и выдерживали 10 мин. Для удаления избытка реагентов добавляли 10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, встряхивали 2 мин и выдерживали до расслоения 5-10 мин. Вводили в хроматограф 2-5 мкл верхнего органического слоя.

Методика подготовки концентрирующего патрона Диапак С16. С патрона снимали заглушки, прокачивали через него с помощью шприца (для инъекций) 2 мл дихлорметана, 5 мл метанола и 10 мл дистиллированной воды. На лабораторном штативе закрепляли колбу-приемник емкостью 100 мл, присоединяли к вакуумному насосу. В отверстие пластинки вакуумной резины, закрывающей колбу-приемник, вставляли патрон Диапак С16 после кондиционирования.

Методика определения хлорфенолов в воде. В шприц для пробы емкостью 150 мл отбирали 100 мл водной пробы, в которую предварительно внесено 0.5 мл конц. серной кислоты (рН 2), и вставляли его во входное гнездо патрона. Подключали вакуумный насос и пропускали пробу со скоростью 6 мл/мин. После введения всего объема пробы, не отключая вакуум, патрон высушивали, прокачивая воздух в течение 10 мин. По окончании операции отключали вакуум, снимали патрон и элюировали хлорфенолы 4 мл дихлорметана, пропуская элюат через слой (0.5-1.0 г) безводного сульфата натрия. Собирали элюат в пробирку с притертой пробкой емкостью 15 мл. При использовании в качестве элюентов гексана и толуола ацилирование проводили непосредственно в этой пробирке. Дихлорметан отгоняли досуха в токе аргона на водяной бане при 60-70°C и растворяли остаток в 1 мл гексана. Проводили ацилирование, отбирали аликвоту органического слоя и анализировали ГХ-ЭЗД.

Расчет чувствительности ЭЗД (S) проведен по общей формуле для детекторов поточного типа [20]: $S = (Q \cdot B_1) / (B_2 \cdot q) \cdot (A \cdot c \cdot \text{мг}^{-1})$, где Q - площадь

пика, см^2 ; V_1 - чувствительность измерительной схемы, А/см ; V_2 - скорость диаграммной ленты потенциометра, см/с ; q - масса введенного вещества, мг .

Для обсуждения механизма захвата электронов рассчитана зависимость $\ln(Q \cdot T^{3/2})$ от $1/T$, где T - температура детектора, К ; Q - площадь пика для фиксированной массы компонента, см^2 [21]. Температуру детектора варьировали от 250 до 350°С с интервалом 25°С.

Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что перфторпентаноаты фенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола являются удобной аналитической формой при определении фенола и хлорированных фенолов методами ГХ-ЭЗД и ГХ-МСД. Реакция ацилирования протекает быстро, количественно и без образования побочных продуктов. Производные стабильны, пики имеют исключительно правильную форму (рис. 1), не изменяющуюся при разбавлении, при использовании как капиллярных, так и наполненных колонок. Времена удерживания производных близки к временам удерживания исходных фенолов, а иногда даже меньше, хотя введение $\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}$ -группы значительно увеличивает молекулярную массу соединений. Преимуществом является и то, что при ГХ-ЭЗД производные фенола, алкилфенолов, хлорфенолов дают отклики одного порядка и одновременно при совместном присутствии могут быть идентифицированы и количественно определены.

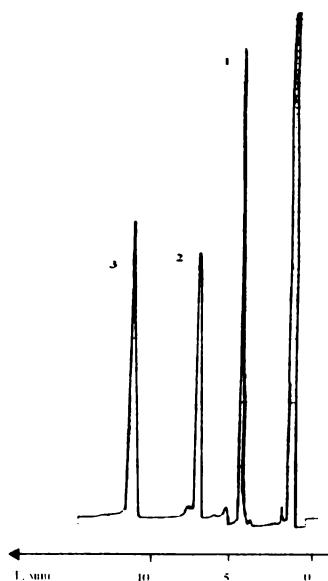


Рис. 1. Хроматограмма раствора перфторпентаноатов хлорфенолов с ЭЗД (концентрация 1 мг/мл , шкала $128 \cdot 10^{-12} \text{ А}$):
1 - 4-хлорфенол; 2 - 2,4-дихлорфенол;
3 - 2,4,6-трихлорфенол

Возможные примеси, не подвергающиеся ацилированию, не будут фиксироваться на хроматограмме и мешать определению.

Отклик ЭЗД зависит от качества самого детектора, качества газа-носителя, температуры детектирования. Поэтому правомочно сравнение относительной чувствительности детектора в конкретных условиях ГХ, что показано для перфторпентаноатов фенола, тиофенолов, анилина и ряда хлорзамещенных фенолов и анилинов (табл. 1).

Таблица 1
Чувствительность ЭЗД к производным $\text{C}_4\text{F}_9\text{COXR}$

XR	Чувствительность $S \times 10^5, \text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{мг}^{-1}$
OC_6H_5	17,0
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	27,5
$\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	16,0
$\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$	30,3
NHC_6H_5	31,7
$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	47,0
$\text{NHC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	61,0
SC_6H_5	22,2
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	18,9

Значения чувствительности для перфторпентаноатов фенолов, тиофенолов и анилинов имеют величины, характерные для данного типа детектора при анализе соединений, обладающих сильными электронозахватными свойствами. Чувствительность возрастает с увеличением числа атомов хлора в ароматическом кольце. Исключение составляет отклик ЭЗД к производному 2,4-дихлорфенола. Производные фенолов и анилинов детектируются с чувствительностью на порядок более высокой, чем производные алифатических спиртов и аминов [22]. Отклик ЭЗД возрастает с увеличением температуры. Линейная зависимость $\ln(Q \cdot T^{3/2})$ от $1/T$ с отрицательным угловым коэффициентом (рис. 2) позволяет говорить о диссоциативном механизме захвата электрона, как ранее было показано для производных алифатических соединений [22]. Вероятно, в исследуемых соединениях электрон присоединяется по углероду карбонильной группы, а влияние фенильного заместителя состоит в снижении электронной плотности на этом атоме. Введение в фенильное кольцо галогенов понижает электронную плотность в цикле, а следовательно, и на углероде карбонильной группы, что приводит к увеличению чувствительности ЭЗД.

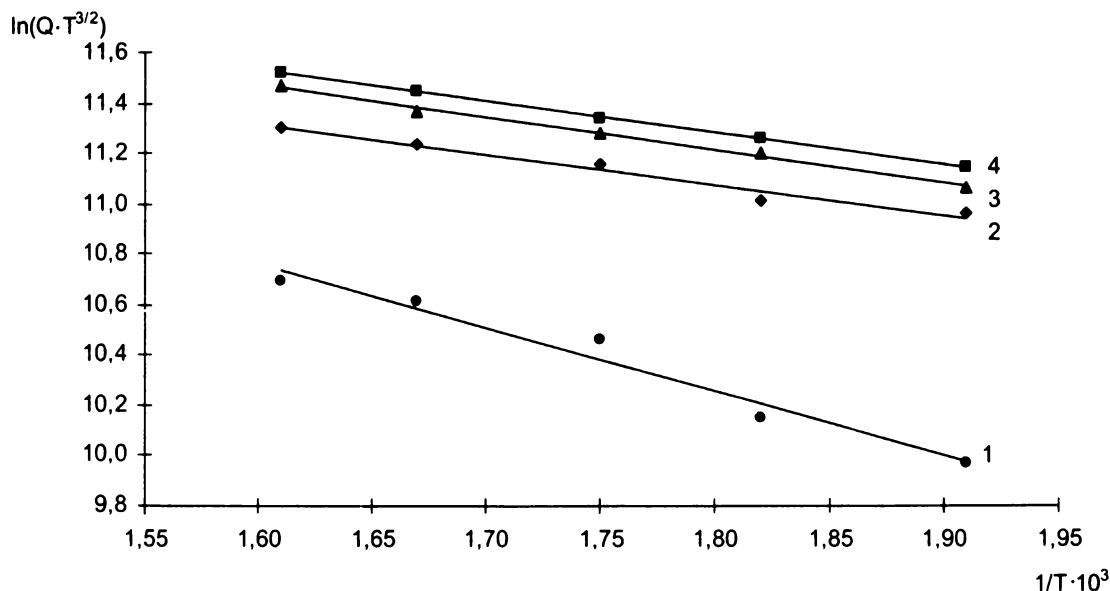


Рис. 2. Зависимость отклика ЭЗД к C4F9COOR от температуры детектора:
1 - R = C6H3Cl2; 2 - R = C6H5; 3 - R = C6H4Cl; 4 - R = C6H4Cl3

Оценка возможностей реакции ацилирования проведена с использованием модельных растворов хлорированных фенолов в гексане в диапазоне концентраций 0,1 - 1,0 мкг/мл. Методика ацилирования и ГХ-условия даны в экспериментальной части. В указанном интервале наблюдался линейный отклик детектора, а пределы определения составили около 0,05 мкг/мл для всех хлорфенолов.

С целью подтверждения структуры образующихся перфторпентаноатов фенола и хлорфенолов и для оценки применимости такой дериватизации для определения хлорфенолов методом ГХ-МСД изучены масс-спектры производных. Модельные растворы фенола и хлорфенолов в концентрациях 100, 10 и 1 мкг/мл после ацилирования

анализировали ГХ-МСД при ионизации под действием электронного удара. Все соединения дают пики молекулярных ионов M⁺ (6,5-17,5 %). Более интенсивны пики ионов R⁺ и RO⁺, где R=C₆H₅, C₆H₄Cl, C₆H₃Cl₂, C₆H₂Cl₃ и C₆Cl₅. Перфторалкильную группу легко идентифицировать по интенсивным осколочным ионам CF₃⁺, C₂F₅⁺ и C₄F₉⁺, причем пик CF₃⁺ обладает максимальной интенсивностью (100 %) во всех масс-спектрах, кроме масс-спектра перфторпентаноата фенола. Кроме того, характеристичными пиками являются пики ионов C₂F₄⁺ (m/z 100) и C₃F₅⁺ (m/z 131). Таким образом, фрагментация масс-спектров перфторпентаноатов фенолов проходит по одной схеме (табл.2).

Таблица 2

Массовые числа и интенсивности пиков ионов, характерных для ROCOC₄F₉

Ион	m/z	Относительная интенсивность при R, %				
		C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ Cl	C ₆ H ₃ Cl ₂	C ₆ H ₂ Cl ₃	C ₆ Cl ₅
CF ₂ ⁺	51	16	6	9	4	-
CF ₃ ⁺	69	40	100	100	100	100
C ₂ F ₄ ⁺	100	4	12	9	9	9
C ₂ F ₅ ⁺	119	3	6	8	7	10
C ₃ F ₅ ⁺	131	5	14	13	17	14
C ₄ F ₉ ⁺	219	1	3	6	8	11
R ⁺		100	48	17	7	6
RO ⁺		17	71	67	59	23
M ⁺		6	18	17	10	7

По сравнению с ацетилпроизводными фенолов [23] пики молекулярных ионов перфторпен-

таноильных производных более интенсивны, что благоприятствует идентификации. Пределы коли-

чественного определения снижаются при сканировании по селективным ионам, в качестве которых можно выбрать ионы R^+ , RO^+ , а также базовый для производных хлорфенолов пик CF_3^+ (m/z 69). В последнем случае пределы определения методом ГХ-МСД составили 0.1 мкг/мл.

Таким образом, были найдены условия количественного ацилирования хлорированных фенолов ПФПХ и подготовки пробы к ГХ анализу. Показано, что требуемые низкие пределы определения обеспечиваются в выбранных нами условиях. Природа неподвижной фазы не имеет особого значения, производные всегда давали хорошие пики.

Следующий этап работы заключался в применении данного способа для определения хлорфенолов в воде. Для извлечения хлорфенолов из воды и концентрирования выбран метод ТФЭ с использованием патронов Диапак С16. В предварительных экспериментах с этим сорбентом были получены лучшие результаты по сорбции хлорфенолов из воды и последующему их элюированию органическими растворителями, чем с полимерными сорбентами на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Отработка условий сорбции, десорбции в сочетании с последующей дериватизацией проведена с использованием модельных растворов 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола.

При выборе условий элюирования по 4 мкг хлорфенолов наносили непосредственно на сорбент в виде растворов в метаноле с концентрацией 1 мг/мл. В качестве элюентов использовали гексан, толуол, дихлорметан и установили, что гексан практически не элюирует хлорфенолы, толуол элюирует с низким выходом и содержит примеси, мешающие определению. Лучшие результаты получены при элюировании дихлорметаном. При изучении зависимости степени десорбции от объема элюента выявлено, что достаточно 4 мл дихлорметана для 94-100 % десорбции.

Возможности сорбции хлорфенолов из воды проверены на модельных водных растворах хлорфенолов с концентрациями 2 и 10 мкг/л при варьировании значений pH 1, 2 и 3. Процент извлечения составил 84-94 %.

Таким образом, после отработки и оптимизации отдельных стадий предложена методика определения хлорфенолов в воде, сочетающая ТФЭ

на патронах Диапак С16, элюирование дихлорметаном, перевод хлорфенолов в углеводородный растворитель, дериватизацию в перфторпентаматы и анализ ГХ-ЭЗД.

Рассчитаны метрологические характеристики методики согласно рекомендациям МИ 2336-95 [24]. Градуировка используемого прибора "Цвет 550М" проведена по растворам хлорфенолов в гексане, ацилированных согласно описанной методике в интервале их концентраций 0.1-1.0 мкг/мл. Для каждого раствора проводили по 5 параллельных определений. Для метрологической оценки проводили по 10 параллельных определений хлорфенолов в модельных водных растворах с концентрациями 2 и 10 мкг/л. Полученные результаты даны в табл.3. Случайная составляющая погрешности не превышала 10 %. Систематическая погрешность определялась погрешностью приготовления модельных растворов и погрешностью градуировки и не превышала 5 %. Суммарная относительная погрешность определения хлорфенолов в воде не превышала 22 %.

Таблица 3
Результаты анализа модельных водных смесей хлорфенолов ТФЭ (n=10, P=0.95)

Вещество	Внесено, мкг/л	Найдено, мкг/л	СКО, %
4-хлорфенол	2	1.91	4.8
	10	8.40	2.8
2,4-дихлорфенол	2	1.80	7.7
	10	9.24	6.8
2,4,6-трихлорфенол	2	1.99	7.2
	10	9.07	7.4

Преимущества методики состоят в небольшом объеме образца воды, малом расходе растворителя, возможности определения фенола, алкилированных и хлорированных фенолов на доступном оборудовании с аналогичными пределами определения. Благодаря дериватизации и селективности ЭЗД снижается мешающее влияние сопутствующих соединений. Пределы определения в воде составляют 0.5-1.0 мкг/л, что удовлетворяет требованиям экологического контроля. В варианте с использованием МСД обеспечиваются достоверность идентификации замещенных фенолов при отсутствии заведомых образцов и более низкие пределы определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Renberg L. Gas chromatographic determination of chlorophenols in environmental samples. Stockholm, 1981. 135 p.
2. Определение хлорфенолов в воде методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спек-

- трометрии / Е.С.Бродский, Н.А.Клюев, В.Г.Жильников. и др.// Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №10. С.2027-2034.
3. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Экстракционное концентрирование и раздельное определение хлорфенолов в водах// Заводская лаборатория. 1995. Т.61, № 2. С.1-4.
4. Booth R.A., Lester J.N. A method for the analysis of phenol and monochlorinated and brominated phenols from complex aqueous samples// J. Chromatogr. Sci. 1994. V.32, №7. P.259-264.
5. Rodriguez I., Llompарт M.P., Cela R. Solid-phase extraction of phenols// J. Chromatogr. A. 2000. V. 805. P.291-304.
6. Renberg L., Lindstrom K. C18-Reversed phase trace enrichment of chlorinated phenols, guaiacols and catechols in water// J.Chromatogr. 1981. V.214. P.327-334.
7. Гончаров В.В., Горюнова В.Б., Тульчинский В.М. Предварительное концентрирование и фракционирование фенолов методом твердофазной экстракции// Заводская лаборатория. 1992. Т.58, №9. С.10-12.
8. Mubmann P., Levsen K., Radeck W. Gas-chromatographic determination of phenols in aqueous samples after solid phase extraction// Fresenius'J. Anal. Chem. 1994. V.348, №10. P.654-659.
9. Malissa A., Szolgyenyi G., Winsaner K. Extraction and enrichment of chlorinated phenols from surface waters for the determination by capillary-GC/FTIR-spectroscopy // Fresenius'Z. Anal. Chem. 1985. V.321, №1. P.17-26.
10. Концентрирование микроколичеств хлорфенолов на макросетчатых карбоцепных сорбентах для их определения в воде / В.Д.Чмилъ, Н.М.Бродская, В.Н.Барвинченко и др. // Журн. аналит.химии. 1992. Т.47, №3. С.478-483.
11. Schilling R., Clarkson P.J., Cooke M. Enhanced recovery of chlorophenols from surface waters using polymer based extraction cartridges// Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V.360, №1. P.90-94.
12. Демьянов И.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов// Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №12. С.1942-1966.
13. Определение фенолов в воде методами газовой хроматографии в виде ацетильных производных / В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, К.И.Пашкевич и др.// Аналитика и контроль. 2001. Т.5, № 1. С.70-74.
14. Lamparski L.L., Nestricks T.J. Determination of trace phenols in water by gas chromatographic analysis of heptafluorobutyl derivatives// J. Chromatogr. 1978. V.156. P.143-151.
15. Bengtsson G. A gas chromatographic micromethod for trace determinations of phenols// J. Chromatogr. Sci. 1985. V.23, №9. P.397-401.
16. Renberg L. Gas chromatographic determination of phenolic compounds in water as their pentafluorobenzoyl derivatives// Chemosphere. 1981. V.10, №7. P.767-773.
17. Lee H.B., Weng L.D., Chan S.Y. Chemical derivatization analysis of pesticide residues. Analysis of phenol and 21 chlorinated phenols in natural waters by formation of pentafluorobenzyl ether derivatives// J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1984. V.67, № 6. P.1086-1091.
18. Применение капиллярной газовой хроматографии и электронозахватного детектора для высокочувствительного определения фенолов в виде пентафторбензиловых эфиров / В.И.Богдашкина, П.И.Демьянов, М.П.Хименес и др. // Вестн. МГУ. 1989. Т.30, №4. С.380-384.
19. Кириченко В.Е., Пашкевич К.И. Перфторацилирование в газохроматографическом анализе органических веществ// Аналитика и контроль. 1998. №1. С. 16-19.
20. Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С.151-153.
21. Zlatkis A., Poole C.F. Electron capture: theory and practice chromatography. Elsevier Scientific Publ. Comp., 1981. P.158-168.
22. Осипова О.А., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И. Чувствительность детекторов ионизации в пламени и электронного захвата к перфторацильным производным amino-, окси- и меркаптосоединений// Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, №7. С.715-718.
23. Korhonen I.O.O., Knuutinen J. Gas-chromatographic and gas-chromatographic-mass-spectrometric studies of acetate esters of chlorinated phenols// J. Chromatogr. 1983. V.256. P.133-142.
24. МИ 2336-95. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритм оценивания. Екатеринбург: УНИИМ, 1995. 45 с.

* * * * *